

1) Family number: 15809202 ( WO0037166A )

© Palbase

Title: MICROEMULSIONS, METHOD FOR PREPARING SAME AND USES

Abstract:

Source: WO0037166A The invention concerns a microemulsion as clear as water essentially comprising: an aqueous phase, at least an active agent with low solubility in water with a KB index not less than 30, and two emulsifiers, the emulsifier being a surfactant or a mixture of anionic surfactants in the form of a salt with an alkaline metal or with an organic base and the second emulsifier being a surfactant or a mixture of non-ionic surfactants of the same chemical family as at least one of the active agents, characterised in that it comprises neither a polar cosurfactant, nor an hydrotropic agent, and the active agent is neither an active agrochemical agent nor a pesticide. The invention also concerns the method for preparing said microemulsion and its uses.

International class (IPC 8): A61K9/107 C1D1/831 C1D17/00 (Advanced/Invention);

A61K9/107 C1D1/831 C1D17/00 (Core/Invention);

C1D1/02 C1D1/66 C1D17/22 (Core/Non-invention)

International class (IPC 1-7): A61K7/00 A61K9/107 B01F17/00 B01F3/08 C1D1/831 C1D17/00

European class: A61K9/107D C1D1/831 C1D17/00B3M M1D1/148 M1D1/22 M1D1/66B M1D1/72

Family:

| Publication number | Publication date | Application number | Application date |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| EP1148937 A1       | 20011031         | EP19990961098      | 19991217         |
| FR2787348 A1       | 20000623         | FR19980016283      | 19981218         |
| FR2787348 B1       | 20020628         | FR19980016283      | 19981218         |
| WO0037166 A1       | 20000629         | WO1999FR03178      | 19991217         |

Priority:

| Publication number | Publication date | Application number | Application date |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| FR19980016283      | 19981218         | WO1999FR03178      | 19991217         |

Cited documents:

WO9100893, EP0571677, EP0432062, DE3235612,

Assignee(s):

ARCANE IND ; ANGELI ALFRED ; ANGELI JEAN MARC

Assignee(s):

ARCANE INDUSTRIES

Inventor(s):

ANGELI JEAN MARC ; TESTA ALFRED

Designated states: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT JP LU MC NL PT SE US

# INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

PARIS

(27) N° d'enregistrement national : 98 16283

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(11) N° de publication :

2 787 348

(51) Int. Cl. : B 01 F 17/00, B 01 F 3/08, C 11 D 17/00, 1/831,  
A 61 K 9/107, 7/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.12.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.06.00 Bulletin 00/25.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(72) Inventeur(s) : ANGELI JEAN MARC et TESTA  
ALFRED.

(71) Demandeur(s) : AFGANE INDUSTRIES Société ano-  
nyme — FR.

(74) Mandataire(s) : RINUY SANTARELLI.

(54) MICRO-EMULSIONS, PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS.

(57) Une micro-émulsion limpide comme de l'eau compre-  
nant essentiellement

- une phase aqueuse

- un agent actif présentant un indice KB supérieur ou

égal à 30 et

- deux émulsionnants, le premier émulsionnant étant un

agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un mé-

tal, alcalin ou avec une base organique et le second émul-

sionnant étant un agent de surface ou un mélange d'agents

de surface à caractère émulsionnant, non ionique, procédé

de préparation, agent de nettoyage, de dégraissage ou de

decapage, et composition cosmétique ou pharmaceutique

qui comprend une telle micro-émulsion.

La présente invention concerne de nouvelles micro-émulsions, leur procédé de préparation et leurs applications.

Un bon nombre d'agents actifs dans divers domaines sont efficaces mais ne peuvent pas être utilisés tels quels pour diverses raisons. Ils peuvent en effet, lorsqu'ils sont utilisés purs ou concentrés, être inflammables ou compte tenu de leur trop forte efficacité purs devraient être utilisés dilués, par exemple sous forme d'émulsions pour un agent actif liquide.

Traditionnellement, la dispersion d'un solvant organique dans une phase continue aqueuse pour réaliser une émulsion nécessite l'utilisation d'agents de surface à caractère émulsionnant, d'agents hydrotropes comme xylène-, toluène-, ou cumène sulfonate de sodium, et le plus souvent d'un tiers-solvant polaire comme l'isopropanol ou les éthers de glycol. A titre illustratif, une micro-émulsion classique de solvant terpénique à la composition typique suivante : eau / alcools gras polyoxéthylénés / nonyphénols / polyoxéthylénés / xylène-, toluène-, ou cumène sulfonate de sodium / isopropanol / solvant terpénique auxquels s'ajoutent des additifs classiques comme colorants ou parfums. Sa durée de vie est limitée, de même que sa tenue à la température. Elle ne peut donc s'utiliser qu'à froid.

La longévité des émulsions de l'art antérieur est généralement améliorée par une augmentation de leur viscosité mais reste souvent mauvaise. Leur mise en oeuvre nécessite généralement un apport d'énergie thermique et d'avoir recours à un disperseur spécifique.

De plus, l'homogénéité de ce type d'émulsions est sensible aux variations de température, ainsi qu'à la dilution aqueuse, et en conséquence de l'un ou l'autre la phase organique est relarguée de manière irréversible. Ces défauts intrinsèques limitent leurs possibilités d'utilisations.

Conventionnellement, les micro-émulsions sont obtenues en ajoutant progressivement sous agitation une phase aqueuse dans une phase organique (ou l'inverse), en présence d'agents de surface à caractère émulsionnant, d'agents hydrotropes, et le cas échéant d'un tiers solvant.

Il serait donc souhaitable de disposer de micro-émulsions faciles à réaliser, ne nécessitant pas d'apport d'énergie thermique par chauffage, d'une

grande durée de conservation dans des conditions normales d'entreposage, et contenant des concentrations réduites d'agents de formulation, notamment d'émulsifiant et d'agent hydrotrope.

5 En outre, dans la mesure où ces micro-émulsions comprendraient des produits inflammables, leur dilution par de l'eau ou leur chauffage ne devraient pas conduire à des produits hétérogènes présentant un risque d'inflammabilité correspondant au point d'éclair des produits inflammables relayés à la surface de la composition. Elles devraient être de préférence stables jusqu'à des températures de 55°C au moins.

10 Il serait également souhaitable que ces micro-émulsions stables soient obtenues avec le minimum de composants nécessaires autres que l'eau et l'agent actif liquide à émulsionner.

Pour s'assurer de leur bonne stabilité, celles-ci devraient de plus être de préférence limpides comme de l'eau afin que la moindre instabilité soit rapidement apparente par apparition d'un trouble ou décanatation de phases.

15 Or après de longues recherches, la demanderesse a découvert avec étonnement que de nouvelles micro-émulsions d'un agent actif hydrophobe avec de l'eau répondant aux critères ci-dessus pouvaient être obtenues simplement, grâce à l'utilisation d'un mélange de deux émulsionnants.

20 C'est pourquoi la présente demande a pour objet une micro-émulsion caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et qu'elle comprend essentiellement

- une phase aqueuse
- un agent actif présentant un indice KB supérieur ou égal à 30 et de
- 25 préférence à 40 et
- deux émulsionnants, le premier émulsionnant étant un agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique et le second émulsionnant étant un agent de surface ou un mélange d'agents de surface à caractère émulsionnant, non ionique, de préférence de même nature chimique que l'agent actif.

30 Cette micro-émulsion est par exemple eau dans huile (E/H) ou encore « multiple » (H/E/H ou E/H/E) et de préférence huile dans eau (H/E).

La phase aqueuse est de préférence constituée d'eau notamment déminéralisée. Lorsque celle-ci n'est pas déminéralisée, la micro-émulsion comprend de préférence de plus un agent adoucissant tel qu'un phosphonate ou le sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique. Par exemple pour une eau du robinet de dureté moyenne, l'agent adoucissant pourra représenter de l'ordre de 0,5% en poids de la composition.

La phase aqueuse peut aussi renfermer si désiré un ou plusieurs composés hydrosolubles comme des acides ou des bases, des agents de viscosité, des agents anti-moussants, des biocides, des conservateurs comme le formol ou les parabènes, des colorants, ou tout autre additif non préjudiciable à la stabilité des émulsions ci-dessus. Ceux-ci pourront être utilisés dans les proportions habituelles dans le cas de micro-émulsions, tout particulièrement de 0,1 % à 2 % en poids. On peut facilement vérifier cette stabilité par chauffage.

Le premier émulsionnant qui est un agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique peut être utilisé directement sous forme salifiée. On peut également l'utiliser sous forme d'un mélange de l'acide correspondant et de la base désirée. Cette dernière pourra être une base organique comme la triéthanolamine ou la diéthanolamine et de préférence une base minérale comme la soude ou la potasse. On utilise par exemple comme premier émulsionnant un sel alcalin de l'acide dodécylbenzène sulfonique et tout particulièrement un alcanesulfonate sodique secondaire tel que l'HOSTAPUR® SAS.

On utilise par exemple comme second émulsionnant un nonylphénol polyoxyéthylène avec de 2 à 50 et de préférence de 6 à 30 molécules d'oxyde d'éthylène, un alcool gras polyoxyéthylène, ou un sucrolipide tel un alkylpolyglucoside, de même valeur HLB que ledit nonylphénol polyoxyéthylène. Le second émulsionnant sera avantageusement de même nature chimique que l'agent actif émulsionné. C'est ainsi que par exemple si on utilise à titre d'agent actif un solvant des graisses comme le d-limonène qui est un dérivé terpénique, on utilisera avantageusement comme second émulsionnant un émulsionnant commercialisé par la société Rhodia sous la dénomination commerciale Rhodoclean®, dont le Rhodoclean HP, qui est

constitué d'agents de surface hémisynthétiques d'origine terpénique (d'huile de pin) alcoxyliés qui présentent par rapport aux nonyphénols polyoxyéthylénés l'avantage notamment de ne pas générer de métabolites potentiellement nocifs comme le nonyl et l'octyl phénol doués de pouvoir oestrogène, et de ne pas être nocifs pour l'environnement aquatique selon la réglementation en vigueur.

5 Les émulsionnants pourront représenter par exemple 2 % à 30 % en poids de la micro-émulsion, notamment 5 % à 20 % et tout particulièrement 10 % à 20 %.

10 Les micro émulsions comprenant une quantité d'émulsionnants de 2 à 10 % et de préférence de 2 à 5 % présentent notamment l'avantage de permettre la préparation de substituts de solvants organiques inflammables comme l'alcool à brûler, sans en présenter les inconvénients de l'inflammabilité et de la présence de méthanol.

15 Les micro émulsions comprenant une quantité d'émulsionnants de 15 à 30 % et de préférence de 20 à 30 % présentent l'avantage de pouvoir émulsionner des proportions très variables de solvant organique sans nécessiter d'ajustement de la formulation.

20 Le rapport du premier émulsionnant au second émulsionnant pourra aller par exemple de 85 parts à 50 parts du premier à 15 parts à 50 parts du second, notamment de 80 parts à 60 parts du premier à 40 parts du second, de préférence notamment de 75 parts à 65 parts du premier à 25 parts à 35 parts du second, et tout particulièrement de 70 parts à 75 parts du premier à 30 parts à 25 parts du second.

25 L'agent actif présentant un indice KB de préférence supérieur ou égal à 30 et notamment à 40 sera choisi parmi les corps gras, les dérivés terpéniques d'origine synthétique, hémisynthétique ou naturelle, rectifiés ou non (par distillation) comme les huiles essentielles de pin, les terpènes d'agurmes, particulièrement d'orange comme le d-limonène, les solvants organiques non hydrosolubles comme les solvants d'origine pétrolière, aliphatiques dont les isoparafiniques ou aromatiques comme les white spirits, certains dérivés carboxyliés, tels que les esters comme les diméthylésters, certains amides, les dérivés carbonyles tels que certaines cétones, certains

- aldéhydes, les solvants polaires autres tels que les alcools terpéniques, les alcools gras (donc à haut poids moléculaire), les thiois et les éthers comprenant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone, notamment de 2 à 10 atomes de carbone, certaines amines.
- 5 L'agent actif sera choisi notamment parmi les terpènes d'agrumes, particulièrement d'orange ; on retient tout particulièrement le d-limonène.
- L'agent actif pourra être aussi une préparation à base de diméthylsiamides d'acides gras insaturés telle que celle commercialisée sous la dénomination DMAD ou BUSPERSSE<sup>®</sup> 47 par la société BUCKKMAN.
- 10 Il pourra être encore un agent actif utilisé en cosmétique, tel un agent hydratant comme l'huile d'onagre, l'urée, l'acide lactique, un agent apaisant et cicatrisant comme l'allantoïne, un agent anti UV comme le phénoxyéthanol ou le mexoryl<sup>®</sup>, un agent antiréfléchissant comme le rétinol, le rétinaldéhyde, la vitamine A acide, un agent exfoliant comme les
- 15  $\alpha$  hydroxyacides, un agent antioxydant comme la vitamine C ou un agent actif pharmaceutique utilisable en dermatologie comme un corticostéroïde.
- Les micro-émulsions ci-dessus pourront en outre comprendre un ou plusieurs additifs conventionnels choisis par exemple parmi ceux précédemment cités, ainsi que les additifs solubles dans la phase non aqueuse comme les parfums. Ceux-ci pourront être utilisés dans les proportions habituelles dans le cas de micro-émulsions, tout particulièrement de 0,1 % à 2 % en poids.
- Il est évident à l'homme de l'art que dans la présente demande
- 20 lorsque l'on parle d'« un » produit donné, il faut entendre « au moins un » produit considéré lorsque le contexte le justifie. C'est ainsi le cas par exemple pour l'agent actif qui peut être un mélange d'agents actifs, ou pour les émulsionnants.
- Bien que les micro-émulsions ci-dessus ne nécessitent aucune aide à l'émulsification pour être stables, on pourra cependant si désiré adjoindre une quantité réduite d'un tiers solvant comme l'isopropanol ou les éthers de glycol.
- 30 Le ou les tiers solvants pourront alors représenter par exemple moins de 2% en poids de la micro-émulsion, notamment moins de 1 % et tout particulièrement moins de 0,5%.

- La présente demande a encore pour objet un procédé de préparation d'une micro-émulsion ci-dessus, caractérisé en ce que l'on prépare un pré-mélange homogène en ajoutant dans la phase aqueuse, sous agitation, le premier et le second émulsionnants et si nécessaire la base destinée à salifier le premier émulsionnant puis, lorsque le pré-mélange est homogène, on ajoute progressivement sous agitation l'agent actif à émulsionner.
- Par ajouter « progressivement », l'on entend par exemple ajouter 10% V/V par minute.
- Bien que cette préparation puisse se faire à chaud, elle présente l'avantage remarquable de pouvoir être réalisée à la température ambiante et rapidement, en quelques minutes d'agitation, par exemple à l'aide d'un agitateur à 1 ou 2 pales et éventuellement 1 contre pale, c'est-à-dire que le procédé nécessite un minimum d'énergie.
- Les micro-émulsions objet de la présente invention possèdent de très intéressantes propriétés. Elles sont douées notamment d'une remarquable stabilité lors du stockage, même au cours de longues périodes, ainsi qu'une remarquable stabilité à la chaleur.
- Même au-delà de 80°C, on observe seulement une opacification progressive, mais toujours sans relargage de la phase organique sauf dans les proportions très importantes d'agent actif. Il faut atteindre des quantités très importantes de l'agent actif pour descendre à la valeur toujours très élevée de 60°C.
- Après congélation, les micro-émulsions de l'invention retrouvent progressivement leurs qualités originelles, par simple retour à la température ambiante, sans nécessité d'agitation.
- En outre, les micro-émulsions de la présente invention ont la clarté et la limpidité de l'eau, ce qui permet de détecter, par apparition d'un trouble, toute instabilité, par exemple dans des conditions de chauffage excessif.
- En incorporant des concentrations très importantes de solvants des graisses, par exemple le d-limonène, elles présentent un point d'éclair déjà supérieur à 55°C, pouvant pour des concentrations à peine moindres de d-limonène dépasser 61°C, ce qui permet de les classer comme non inflammables



vis à vis de leur utilisation et de leur transport selon la réglementation CEE en vigueur.

La possibilité de les utiliser à des températures relativement élevées permet d'améliorer leurs performances dans le dégraisage, notamment par accroissement de leur pouvoir mouillant.

Leur pH est habituellement neutre ou seulement légèrement alcalin, de l'ordre de 8 à 9. Elles sont toutefois plus efficaces dans le lavage que des micro-émulsions classiques additionnées de bases fortes jusqu'à un pH de 13 ou 14.

Les micro-émulsions de l'invention pouvant se dispenser si désiré de nonylphénols polyéthoxylés, leur profil écologique en est nettement renforcé.

Dans le cas plus particulier de l'utilisation de terpènes à titre d'agent actif présentant un indice KB supérieur ou égal à 30 et de préférence à 40, ceux-ci sont biosynthétisés par des micro-organismes, par la faune et par la flore. Ils présentent une totale inertie chimique vis à vis de l'effet de serre. En effet, les émissions de terpène dans l'atmosphère sont plus de 600 fois supérieures à celles résultant de leurs utilisations industrielles. Leur faible tension de vapeur rend leur utilisation à la fois sûre et économique, dans la mesure où leurs pertes par évaporation sont réduites.

Les micro-émulsions de l'invention présentent également une haute rinçabilité à l'eau.

Pour des micro-émulsions classiques de solvants dans l'eau, il est nécessaire d'ajuster chacun des constituants en fonction de la concentration des solvants. Parmi les autres qualités remarquables des micro-émulsions selon l'invention, il y a lieu de noter que le simple réglage de la teneur en second émulsionnant permet de faire varier la teneur en agent actif. On peut ainsi obtenir sans avoir à concevoir à chaque fois une formulation particulière, c'est à dire sans avoir à faire varier plusieurs paramètres de nature et de quantité de produits dans la formulation.

La souplesse d'utilisation des micro-émulsions de l'invention peut également être soulignée lorsque l'on sait que par exemple des micro-émulsions

- de l'invention contenant une quantité de second émulsionnant comme le Rhodoclean® HP de 6% permet de fabriquer des micro-émulsions de caractéristiques uniformes, contenant de 0,5 à 55 % de d-limonène par exemple sans autre réajustement de formule.
- 5 En outre, les micro-émulsions de l'invention peuvent dans la plupart des cas être diluées à l'eau sans perdre leur homogénéité, même avec chauffage.
- Ces propriétés sont illustrées ci-après dans la partie expérimentale. Elles justifient l'utilisation des micro-émulsions de l'invention à titre de dégraisant et nettoyant.
- 10 C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet les agents de nettoyage, de dégraisage ou de décapage qui comprennent une micro-émulsion de l'invention définie ci-dessus.
- 15 On peut citer par exemple les dégraisages et nettoyages de pièces mécaniques avant assemblage ou peinture dans la métallurgie et l'industrie mécanique, l'entretien et la rénovation des façades petites, loitures, bardages, menuiseries aluminium et bois, l'élimination de certains graffitis dans le bâtiment, le nettoyage des rues piétonnes, places de marché, lieux publics, camions et conteneurs d'ordures ménagères, mobiliers urbains dans la voirie, le lavage extérieur des véhicules et bateaux, l'entretien des textiles, voiles, revêtements de sols, moquettes et tapis, le déverminage et défluxage des plaques de circuits imprimés en électronique, l'entretien des sols, le nettoyage des graisses et suies ménagères, le nettoyage - rénovation des marbres et granit.
- 25 La présente demande a enfin pour objet une composition cosmétique ou une composition pharmaceutique comprenant une micro-émulsion ci-dessus.
- La présente demande a enfin pour objet un concentré hydrodiluïable, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition ci-dessus renfermant pondéralement moins de 50 %, notamment moins de 25 %, de préférence moins de 15 %, particulièrement moins de 8 % et tout particulièrement moins de 2 % de phase aqueuse, l'eau apportée par un composé autre que la phase aqueuse (telle que de l'eau déminéralisée), par exemple l'eau d'un agent émulsionnant tel
- 30

que l'Hostapur<sup>®</sup> SAS à 60 % de matière active, étant prise en compte dans les valeurs ci-dessus.

Les conditions préférentielles de mise en oeuvre des micro-émulsions ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus.

Les exemples qui suivent illustrent la présente demande.

### EXEMPLES 1 à 4

On a préparé des micro-émulsions répondant à la formule :

10

| Teneur en % Poids/ Poids                                   |           |           |           |           |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
|  | Ex. 1     | Ex. 2     | Ex. 3     | Ex. 4     |
| Eau déminéralisée  | qsp 100 % | qsp 100 % | qsp 100 % | qsp 100 % |
| Soude (micropertes)  | 1,0 %     | 1,60 %    | 2,0 %     | 2,0 %     |
| Tensaryl <sup>®</sup> SB                                   | 7 %       | 12,30 %   | 14 %      | 14 %      |
| (Acide dodécylbenzène sulfonique à 96 % de Matière Active) |           |           |           |           |
| Rhodoclean <sup>®</sup> HP                                 | 2 %       | 4,5 %     | 5,5 %     | 6 %       |
| d-limonène   | 1 %       | 15 %      | 25 %      | 55 %      |
| Mélange de Parabens (conservateur)                         | 0,2 %     | 0,2 %     | 0,2 %     | 0,2 %     |

On a préparé des micro-émulsions selon la présente invention ci-dessus de la manière suivante :

On dissout totalement la soude dans l'eau du robinet dans un agitateur à hélice de 4 litres. Tout en maintenant une agitation constante, on incorpore très progressivement, en 5 minutes, jusqu'à ce que le mélange soit limpide, le Tensaryl<sup>®</sup> SB (Acide dodécylbenzène sulfonique (96 % Matière Active). On ajuste alors le pH à 9 environ selon le cas avec la soude ou le Tensaryl<sup>®</sup> SB. Dans les cas où la proportion d'eau est faible (exemple 4 par exemple), on laisse refroidir tout en maintenant l'agitation constante, on incorpore le Rhodoclean<sup>®</sup> HP (agent de surface d'origine terpénique) puis

progressivement, en 5 minutes, le d-limonène et le mélange de Parabens. On agite encore pendant 5 minutes et on s'assure de l'homogénéité de la micro-émulsion.

Dans les exemples 2 à 4, on observe qu'une teneur pratiquement constante de premier émulsionnant permet d'émulsionner de 15 à 55 % de l'agent actif choisi.

On constate que les micro-émulsions de l'agent actif choisi sont obtenues simplement par utilisation de deux émulsionnants, sans avoir besoin d'un autre agent de formulation (tiers solvant ou autre).

#### EXEMPLES 5 à 7

On a préparé des micro-émulsions répondant à la formule :

| Teneur en % Poids/ Poids  |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
|   | Ex. 5     | Ex. 6     | Ex 7      |
| Eau déminéralisée   | qsp 100 % | qsp 100 % | qsp 100 % |
| Rhodoclean® HP  | 2 %       | 4,5 %     | 6,0 %     |
| Hostapur® SAS à 60 % de matière active<br>(alcane sulfonate sodique secondaire) | 9,5 %     | 25,0 %    | 35,0 %    |
| d-limonène  | 1 %       | 10 %      | 30 %      |
| Mélange de Parabens (conservateur)  | 0,05 %    | 0,05 %    | 0,05 %    |

15 On a préparé des micro-émulsions ci-dessus en mélangeant dans l'ordre indiqué dans le tableau sous agitation.

Dans les exemples 5 à 7, on observe que l'on conserve les qualités des formulations ci-dessus, sans même avoir à procéder à un ajustement de pH. De plus, on peut, compte tenu de la neutralité du milieu, ajouter un composé acide comme un  $\alpha$ -hydroxy acide, sans perturber la formulation.

Les mêmes résultats ont été obtenus sur des lots de 4 tonnes avec un agitateur à 2 hélices superposées.

## EXEMPLES D'APPLICATION

## Stabilité au chauffage

|                        |       |         |         |         |      |         |         |      |         |         |      |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|
| Stabilité au chauffage | Ex. 1 | > 80 °C | > 80 °C | > 80 °C | Ex 2 | > 80 °C | > 80 °C | Ex 3 | > 80 °C | > 60 °C | Ex 4 |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|

|                        |       |         |         |         |       |         |         |      |         |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|------|---------|
| Stabilité au chauffage | Ex. 5 | > 80 °C | > 80 °C | > 80 °C | Ex. 6 | > 80 °C | > 80 °C | Ex 7 | > 80 °C |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|------|---------|

5 On n'observe aucun relargage de la phase organique, au delà de 80°C, sauf à atteindre des concentrations très importantes d'agent actif.

## Point d'éclair

|                |       |        |        |        |       |        |        |      |        |        |      |
|----------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|--------|------|
| Point d'éclair | Ex. 1 | > 61°C | > 61°C | > 61°C | Ex. 2 | > 61°C | > 61°C | Ex 3 | > 61°C | > 55°C | Ex 4 |
|----------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|--------|------|

10

|                |       |        |        |        |       |        |        |      |        |
|----------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|
| Point d'éclair | Ex. 5 | > 61°C | > 61°C | > 61°C | Ex. 6 | > 61°C | > 61°C | Ex 7 | > 61°C |
|----------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|

Les compositions de l'invention ont un point d'éclair particulièrement élevé.

15 Les micro-émulsions des exemples 1 à 7 sont de remarquables compositions nettoyantes-dégraissantes liquides.

## EXEMPLE 8 : Emulsion nettoyante pour la peau

On a préparé une émulsion nettoyante pour la peau répondant à la

formule :

Eau déminéralisée qsp 100,0 %

20 Hostapur® SAS à 60 % de matière active

Rhodoclean® HP

CUTTINA MD (HENKEL)

5,5 %

4,0 %

- 5 EUTANOL G (HENKEL) 5,0 %  
Huile de paraffine visqueuse 10,0 %  
Allantéine 0,20 %  
Conservateur 0,05 %
- On prépare tout d'abord une micro-émulsion comme ci-dessus, puis incorpore les autres composants en phase liquide.

# EXEMPLES 9 et 10. Concentrés pour micro-émulsion

On a préparé des concentrés diluables pour micro-émulsion répondant à la formule :

| Teneur en % Poids/ Poids   |         |         |
|--|---------|---------|
|  | EX. 9   | EX. 10  |
| d-limonène   | 20,0 %  | 25,0 %  |
| Rhodoclean® HP   | 9,0 %   | 11,5 %  |
| Hostapur® SAS à 60 % de matière active (alcane sulfonate sodique secondaire) | 50,0 %  | 63,45 % |
| Eau déminéralisée  | 20,95 % | 0       |
| Mélange de Parabens (conservateur)   | 0,05 %  | 0,05 %  |

On a préparé des concentrés diluables selon la présente invention ci-dessus de la manière suivante :

- 15 Tout en maintenant une agitation constante, on incorpore très progressivement, en 5 minutes, le Rhodoclean® HP dans le d-limonène, jusqu'à ce que le mélange soit limpide. On incorpore alors l'Hostapur® SAS. On ajoute alors pour l'exemple 8 la proportion d'eau désirée. On ajoute enfin le mélange de Parabens. On agite encore pendant 5 minutes et on s'assure de l'homogénéité du produit obtenu.

- 20 Le produit de l'exemple 9 est un gel opalescent semi épais tandis que le produit de l'exemple 10 est une pâte jaunâtre. Par dilution d'un volume de produit de l'exemple 9 dans un volume d'eau, ou deux volumes de produit de l'exemple 10 dans trois volumes d'eau, on obtient la micro-émulsion de l'exemple 6.

## RECOMMANDATIONS

1. Une micro-émulsion caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et en ce qu'elle comprend essentiellement
  - une phase aqueuse
  - un agent actif présentant un indice KB supérieur ou égal à 30 et
  - deux émulsionnants, le premier émulsionnant étant un agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique et le second émulsionnant étant un agent de surface ou un mélange d'agents de surface à caractère émulsionnant, non ionique.
2. Une micro-émulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le premier émulsionnant est un sel alcalin de l'acide dodécylbenzène sulfonique ou un alcane sulfonate sodique secondaire.
3. Une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le second émulsionnant est un nonyphénol polyoxyéthylène avec de 2 à 50 molécules d'oxyde d'éthylène, un alcool gras polyoxyéthylène ou un alkylpolyglucoside de même valeur HLB que ledit nonyphénol polyoxyéthylène, ou un mélange d'agents de surface hémisynthétiques d'origine terpénique (d'huile de pin) alcoxylés.
4. Une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les émulsionnants représentent 2 % à 30 % en poids de la micro-émulsion.
5. Une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le rapport du premier émulsionnant au second émulsionnant va de 85 parts à 50 parts du premier à 15 parts à 50 parts du second en poids.
6. Une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le second émulsionnant est un agent de surface ou un mélange d'agents de surface à caractère émulsionnant, non ionique, de même nature chimique que l'agent actif.

7. Une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le second émulsionnant est un mélange d'agents de surface hémisynthétiques d'origine terpénique (d'huile de pin) alcoxylés.
8. Un procédé de préparation d'une micro-émulsion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on prépare un pré-mélange homogène en ajoutant dans la phase aqueuse, sous agitation, le premier et le second émulsionnants et si nécessaire la base destinée à salifier le premier émulsionnant puis, lorsque le pré-mélange est homogène, on ajoute progressivement sous agitation l'agent actif à émulsionner.
9. Un agent de nettoyage, de dégraisage ou de décapage qui comprend une micro-émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.
10. Une composition cosmétique ou pharmaceutique qui comprend une micro-émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.
11. Un concentré hydrosoluble pour obtenir une micro-émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 7 et en ce qu'il renferme pondéralement moins de 50 % de phase aqueuse.
12. Un concentré hydrosoluble pour obtenir une micro-émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 7 et en ce qu'il renferme pondéralement moins de 15 % de phase aqueuse.



RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 568286  
FR 9816283

2787348

## DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendications concernées de la demande examinée |
|-----------|---|--|
| X         | DE 32 35 612 A (BAYER AG)<br>* revendications 1-3 *   | 1-5, 9-12  |
| X         | W0 91 00893 A (STEVENS SCIENCES)<br>24 janvier 1991 (1991-01-24)<br>* page 9, alinéa 1 - page 11, alinéa 3; revendications 1-52 * | 1-4, 9, 11, 12                                   |
| X         | EP 0 571 677 A (UNILEVER)<br>1 décembre 1993 (1993-12-01)<br>* page 4, ligne 30; revendications 1-22 *                            | 1-5, 10-12                                       |
| X         | EP 0 432 062 A (RHONE-POULENC)<br>12 juin 1991 (1991-06-12)<br>* page 2, ligne 45 - page 3, ligne 5; revendications 1-9 *         | 1-5, 11, 12                                      |

DOMAINES TECHNIQUES  
RECHERCHÉS (INCL.6)

BOIF  
A61K

Examinateur

3 septembre 1999

Fouquier, J-P

## CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

- X : particulièrement pertinent à lui seul  
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  
A : pertinen à l'encadre d'au moins une revendication ou invention technologique générale  
O : divulgation non-critique  
P : document intercalaire
- T : théorie ou principe à la base de l'invention  
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publiée qu'à cette date  
D : cité dans la demande  
L : cité pour d'autres raisons  
a : membre de la même famille, document correspondant